

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2003年7月31日 (31.07.2003)

PCT

(10)国際公開番号
WO 03/062194 A1

(51)国際特許分類: C07C 315/06, 315/02, 317/22
 (72)発明者; および
 (75)発明者/出願人(米国についてのみ): 吉野 壱 (YOSHINO,Gou) [JP/JP]; 〒910-8670 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内 Fukui (JP). 友田 裕一 (TOMODA,Yuichi) [JP/JP]; 〒910-8670 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内 Fukui (JP). 谷口 鮎洋 (TANIGUCHI,Norihiro) [JP/JP]; 〒910-8670 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内 Fukui (JP). 五十嵐 和明 (IGARASHI,Kazuaki) [JP/JP]; 〒910-8670 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内 Fukui (JP). 長谷川 刚夫 (HASEGAWA,Takeo) [JP/JP]; 〒910-8670 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内 Fukui (JP).

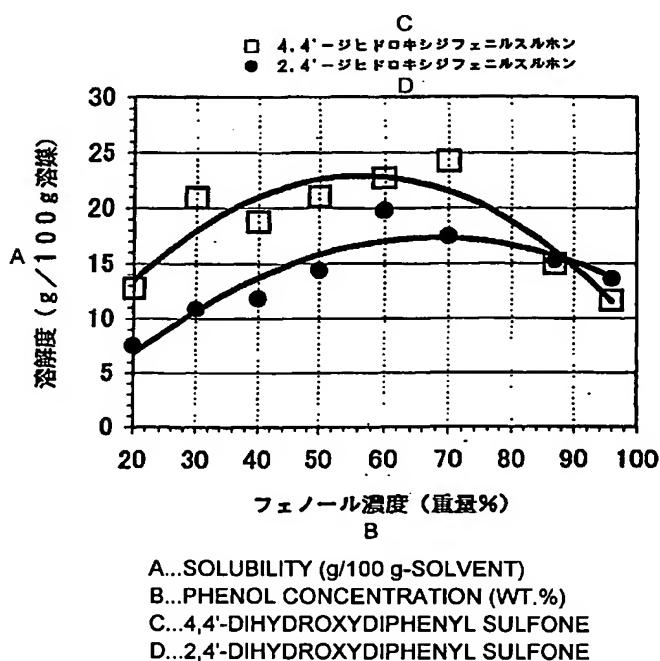
(21)国際出願番号: PCT/JP03/00571
 (22)国際出願日: 2003年1月22日 (22.01.2003)
 (25)国際出願の言語: 日本語
 (26)国際公開の言語: 日本語
 (30)優先権データ:
 特願2002-13992 2002年1月23日 (23.01.2002) JP
 (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日華化学株式会社 (NICCA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒910-8670 福井県福井市文京4丁目23番1号 Fukui (JP).

(74)代理人: 内山 充 (UCHIYAMA,Mitsuru); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目4番1号 TS1 須田町ビル8階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING 2,4'-DIHYDROXYDIPHENYL SULFONE

(54)発明の名称: 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法



(57) Abstract: A process for producing 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone which comprises: subjecting a mixture which has been obtained by the dehydrating reaction of phenol with sulfuric acid or phenolsulfonic acid and contains 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone, 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone, phenolsulfonic acid, and phenol to crystallization to separate the 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone from the mixture and thereby obtain a mixture in which the content of 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone is not lower than that of 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone; regulating the mixture so as to have a solvent composition having a phenol/water ratio of from 10/90 to 90/10 by weight; crystallizing the 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone; and isolating the 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone by filtration. Also provided is a process for producing 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone in which the filtrate resulting from the filtration is utilized as a feed material for the subsequent dehydrating reaction.

WO 03/062194 A1

[続葉有]



(81) 指定国(国内): CN, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

(57) 要約:

フェノールと硫酸若しくはフェノールスルホン酸との脱水反応により得られる4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物から、晶析により4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離して、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物とし、該混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比10:90~90:10に調整して2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させ、ろ別する2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、並びに、ろ別の際に発生するろ液を次の脱水反応の原料として利用する2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

明細書

2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

技術分野

本発明は、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンと2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを含有する反応混合物より2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを効率よく分離し、さらに反応混合物に含まれるフェノールスルホン酸を原料として有効利用することができる2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法に関する。

背景技術

フェノールと硫酸との脱水縮合反応により、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンと2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物を得ることができる。これらのうち、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンは、耐熱性の高いエンジニアリングプラスチックであるポリエーテルスルホンの原料として、あるいは、ポリカーボネートなどの耐熱性を向上させるモノマーとして知られている。一方、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンは、感熱記録材料用の顕色剤として使用され、特に発色性に優れ、地肌カブリが少なく、保存性の良好な感熱記録紙を得ることができる有用な化合物である。

フェノールと硫酸との脱水縮合反応の生成物は、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンと2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物となる。そのために、純度の高い4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン又は2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを得るために、両者を分離する必要があり、さまざまな分離方法が検討されている。

4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの分離方法として、例えば、特開昭57-77667号公報には、ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物か

ら高純度の4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離する方法として、異性体混合物をフェノールに加熱溶解させたのち、系を冷却して4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのみをフェノールとの付加化合物として晶析させて分離し、次いで加熱処理して4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を取得する方法が提案されている。特開昭50-106936号公報には、異性体含有量の少ない4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法として、フェノールと硫酸の反応生成物を、濃度3~35重量%のフェノール水溶液と接触させ、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶出分離する方法が提案されている。しかし、これらの方法では、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離した残余の混合物から、さらに2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離することは困難である。

特開平10-25277号公報には、高純度の2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとを工業的に有利に併産することができる方法として、フェノールとスルホン化剤をo-ジクロロベンゼン溶媒中で反応させ、反応終了時に、反応液中の未反応フェノールとo-ジクロロベンゼンの合計量に対する未反応フェノールの割合を2~20重量%、未反応フェノールとo-ジクロロベンゼンの合計量をジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の2~7重量倍として、反応液から4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを析出させて分離し、次いでろ液から2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離する方法が提案されている。しかし、この方法は、塩素系有機溶剤を使用するために、溶剤回収設備が必要であり、環境上の問題も引き起こしやすい。

特開平9-40635号公報には、高純度の2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを効率よく製造する方法として、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物を、アルカリ金属の水酸化物の存在下に、水溶液中で2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをジアルカリ金属塩として溶存せしめ、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをモノアルカリ金属塩として析出せしめる方法が提案されている。しかし、この方法

によれば、分離のために大量の水酸化ナトリウムと硫酸を使用するので、コスト的な効率が悪いという欠点がある。

本発明は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを含有する反応混合物より2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを経済的に有利に効率よく分離し、さらに反応混合物に含まれるフェノールスルホン酸を原料として有効利用することができる2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

発明の開示

本発明者らは、上記の課題を解決すべく銳意研究を重ねた結果、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である異性体混合物は、フェノール：水の重量比が10：90～90：10である溶媒から、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが選択的に晶析し、さらに、該晶析物をろ別したろ液は、ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する原料として有効利用し得ることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) フェノールと硫酸若しくはフェノールスルホン酸との脱水反応により得られる4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物から、晶析により4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離して、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物とし、該混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比10：90～90：10に調整して2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させ、ろ別することを特徴とする2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、及び、

(2) 第1項記載の方法において2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをろ別する際に発生したろ液にフェノールと硫酸を加え、脱水反応することにより得られる4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェ

ニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物から、晶析により4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離して、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物とし、該混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比10 : 90 ~ 90 : 10に調整して2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させ、ろ別することを特徴とする2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、
を提供するものである。

図面の簡単な説明

F i g. 1は、ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物の溶解度曲線であり、F i g. 2は、ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物の溶解度曲線である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法においては、フェノールと硫酸若しくはフェノールスルホン酸との脱水反応により得られる4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物から、晶析により4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離して、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物とし、該混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比10 : 90 ~ 90 : 10に調整して2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させ、ろ別する。

フェノールと硫酸及び／又はフェノールスルホン酸を混合し、加熱して生成する水をフェノールとの共沸混合物として留去することにより、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを含有する反応混合物を得ることができる。反応は、減圧下に行うことが好ましい。必要に

応じて、反応中にフェノールを追加し、水との共沸により系外に留出したフェノールを補うことが好ましい。通常は、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの方が、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンよりも多量に生成する。

フェノールと硫酸の反応に際しては、ホスホン酸、ホスフィン酸、リン酸などのリン化合物を共存させることができ。このようなリン化合物を共存させることにより、生成するジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物中の2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量を高めることができる。フェノールと硫酸の反応により得られる反応混合物は、通常は硫酸に対する収率として10%ないし30%に相当するフェノールスルホン酸を含んでいる。

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上であるジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物のフェノールー水混合溶媒又はフェノールに対する溶解度は、フェノール：水の重量比が70:30以上であると、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの溶解度が2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの溶解度よりも低い。図1は、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが重量比50:50で存在する場合の温度とフェノールに対する各異性体の溶解度の関係を示すグラフである。したがって、フェノールと硫酸及び/又はフェノールスルホン酸との脱水反応により得られる反応混合物を、フェノール：水の重量比が70:30以上である混合溶媒又はフェノールを用いて晶析すると、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを選択的に晶析させることができる。

反応混合物中には水はほとんど含まれないので、反応混合物にフェノールを添加して4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させることができ。フェノールの添加量は、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させ、ろ別して得られるろ液中の2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上となるように、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶析出量を溶解度より計算して求めることができる。反応混合物にフェノールを添加し、液全体が均一になるまで昇温した

のち、冷却し、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を十分に成長させ、ろ別により4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を分離し、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上であるろ液を得ることができる。ろ別により分離された4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶は、フェノール及びフェノールスルホン酸を含むので、熱水により洗浄して乾燥することが好ましい。得られる4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは、純度95重量%以上である。

ろ別により得られる2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物を含むろ液は、溶媒組成をフェノール：水の重量比10：90～90：10に調整する。図2は、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが重量比50：50で存在する場合の30℃における溶媒組成と各異性体の溶解度の関係を示すグラフである。溶媒組成と各異性体の溶解度の関係から、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを選択的に晶析させるために必要な溶媒の組成と量を計算して求めることができる。フェノールと水の重量比は、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの溶解度が低く、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの溶解度の差が大きい組成を選択することが好ましい。通常は、ろ液中に含まれるフェノールを留去し、水を加えることにより、溶媒の組成と量を調整することができる。ろ液からのフェノールの留去は、減圧下に120℃以下で行うことが好ましい。温度が120℃を超えると、フェノールとフェノールスルホン酸の間で脱水反応が起り、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが生成するおそれがある。

フェノールの留去と水の添加により溶媒の組成と量を調整した混合物は、液全体が均一な状態になるまで昇温したのち、冷却することにより、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を選択的に析出させ、ろ別する。冷却温度は、室温付近とすることが好ましい。ろ別操作中に温度が下がると、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが析出し、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶の純度が低下するとともに、混合物が泥状になりろ過が困難となるおそれ

がある。ろ別した結晶は、フェノールとフェノールスルホン酸を含むために水で洗浄し、乾燥させることが好ましい。得られる2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは、純度85重量%以上である。

本発明方法においては、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをろ別する際に発生するろ液を、ジヒドロキシジフェニルスルホン製造の原料として利用する。2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをろ別する際に発生するろ液には、フェノール、フェノールスルホン酸及び水が含まれるので、単離が困難であったフェノールスルホン酸を原料として利用し、ジヒドロキシジフェニルスルホン製造の原料を節減することができる。ろ液は、蒸留により水を除去したのち、フェノールと硫酸を加えて脱水反応することができ、あるいは、ろ液にフェノールと硫酸を加えて加熱し、ろ液に含まれていた水を脱水反応で生成した水とともに留去することもできる。

2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをろ別する際に発生したろ液にフェノールと硫酸を加え、脱水反応することにより得られる4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物は、フェノールと硫酸との脱水反応により得られる4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物と全く同様にして、晶析により4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物とし、該混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比10:90~90:10に調整して2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させ、ろ別することができる。さらに、このろ別の際に発生するフェノールとフェノールスルホン酸を含むろ液は、フェノールと硫酸及びフェノールスルホン酸との脱水反応によるジヒドロキシジフェニルスルホン製造の原料として繰り返し使用することができる。

本発明方法によれば、工業的に有用な4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを、反応混合物から特別な溶剤や、

薬品を使用することなく分離することができ、反応混合物中に含まれる未反応のフェノールスルホン酸を、次の脱水反応に原料として用い、有効活用することができる。本発明方法において、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンと2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの分離に用いる溶媒の一つであるフェノールは、ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造に用いる原料であり、他の溶媒である水はジヒドロキシジフェニルスルホンの製造の際に発生する副生物であるので、本発明方法は、新たな回収装置や精製装置を必要とすることなく、経済的に実施することができる。

実施例

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

なお、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールの含有量は、高速液体クロマトグラフィーにより定量した。

実施例 1

反応器に、フェノール1, 296 g、硫酸529 g及びホスホン酸38 gを仕込み、74.6～34.7 kPaの減圧下、150～165°Cで6時間脱水反応を行った。この間のフェノールと水の混合物からなる留出液の量は、547 gであった。

反応器にフェノール267 gを加え、34.7～13.3 kPaの減圧下、2時間脱水反応を行った。留出液の合計量は、675 gになった。ここで、反応器にフェノール267 gを加え、34.7～13.3 kPaの減圧下、2時間脱水反応を行った。留出液の合計量は、806 gになった。さらに、反応器にフェノール267 gを加え、34.7～13.3 kPaの減圧下、2時間脱水反応を行って反応を終了した。留出液の合計量は、913 gになった。

得られた反応混合物の量は1, 751 gであり、含有される不揮発分の組成比は、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン44重量%、2, 4' -ジヒドロキ

シジフェニルスルホン 20 重量%、フェノールスルホン酸 10 重量%、フェノール 24 重量% その他の成分 2 重量% であった。仕込んだ硫酸に対するジヒドロキシジフェニルスルホンの収率は、82 % であった。

脱水反応で得られた反応混合物 1,751 g に、フェノール 683 g を加え、120 °C まで昇温し、液全体が均一な状態とした。均一な状態から徐々に温度を下げて 60 °C にし、1 時間そのままの温度で搅拌して 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を成長させた。析出した結晶をろ別し、水で洗浄したのち乾燥し、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶 629 g を得た。得られた結晶の純度は、95 重量% であった。また、ろ別に際して、ろ液 1,767 g が得られ、ろ液中の 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの重量比は 35 : 65 であった。

このろ液から、減圧下に 120 °C 以下でフェノール 865 g を留去したのち、水 515 g を添加し、混合物の溶媒組成をフェノール : 水の重量比 30 : 70 に調整した。この混合物を 90 °C まで昇温し、液全体が均一な状態とした。均一な状態から徐々に温度を下げて 30 °C にし、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を析出させた。析出した結晶をろ別し、水で洗浄したのち乾燥し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶 274 g を得た。得られた結晶の純度は、85 重量% であった。また、ろ別に際してろ液 1,034 g が得られた。

実施例 2

実施例 1において 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶をろ別して得られたろ液 1,034 g を、減圧下に 120 °C 以下で、水とフェノールの混合液 497 g を留去して濃縮した。留出液のフェノール濃度は、12 重量% であった。濃縮ろ液の量は 538 g であり、含有される不揮発分の組成比は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 25 重量%、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 13 重量%、フェノールスルホン酸 25 重量%、フェノール 25 重量%、その他の成分 12 重量% であった。

反応器に、この濃縮ろ液 359 g、フェノール 1,200 g、硫酸 432 g 及びホスホン酸 16 g を仕込み、74.6 ~ 34.7 kPa の減圧下、150 ~ 165

℃で6時間脱水反応を行った。この間のフェノールと水の混合物からなる留出液の量は、547gであった。

反応器にフェノール267gを加え、34.7～13.3kPaの減圧下、2時間脱水反応を行った。留出液の合計量は、671gになった。ここで、反応器にフェノール267gを加え、34.7～13.3kPaの減圧下、2時間脱水反応を行った。留出液の合計量は、810gになった。さらに、反応器にフェノール267g加え、34.7～13.3kPaの減圧下、2時間脱水反応を行って反応を終了した。留出液の合計量は、960gになった。

得られた反応混合物の量は1,846gであり、含有される不揮発分の組成比は、4,4'−ジヒドロキシジフェニルスルホン43重量%、2,4'−ジヒドロキシジフェニルスルホン19重量%、フェノールスルホン酸8重量%、フェノール27重量% その他の成分3重量%であった。

この脱水反応で得られた反応混合物1,846gを、実施例1と同様に処理して、純度95重量%の4,4'−ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶601gと、純度90重量%の2,4'−ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶223gを得た。

実施例3

実施例1と同様にして、4,4'−ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶のろ別までの操作を行い、ろ液中の4,4'−ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'−ジヒドロキシジフェニルスルホンの重量比が35:65であるろ液1,758gを得た。

このろ液から、減圧下に120℃以下でフェノールを718gを留去したのち、水368gを添加し、混合物の溶媒組成をフェノール；水の重量比50:50に調整した。この混合物を90℃まで昇温し、液全体が均一な状態とした。均一な状態から徐々に温度を下げて30℃にし、2,4'−ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を析出させた。析出した結晶をろ別し、水で洗浄したのち乾燥し、2,4'−ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶262gを得た。得られた結晶の純度は、86重量%であった。

産業上の利用可能性

本発明方法によれば、有機溶媒や、大量の酸、アルカリを使用することなく、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンと2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物から、高純度の2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを、容易にかつ高収率で得ることができる。また、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンのろ別の際に発生するろ液中に含まれる未反応のフェノールスルホン酸を、次の反応の原料の一部として用いることができ、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する際の原料を節減することができる。

請求の範囲

1. フェノールと硫酸若しくはフェノールスルホン酸との脱水反応により得られる4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物から、晶析により4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離して、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物とし、該混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比10 : 90 ~ 90 : 10に調整して2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させ、ろ別することを特徴とする2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。
2. 請求項1記載の方法において2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンをろ別する際に発生したろ液にフェノールと硫酸を加え、脱水反応することにより得られる4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールスルホン酸及びフェノールを含有する混合物から、晶析により4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離して、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量以上である混合物とし、該混合物の溶媒組成をフェノール：水の重量比10 : 90 ~ 90 : 10に調整して2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを晶析させ、ろ別することを特徴とする2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

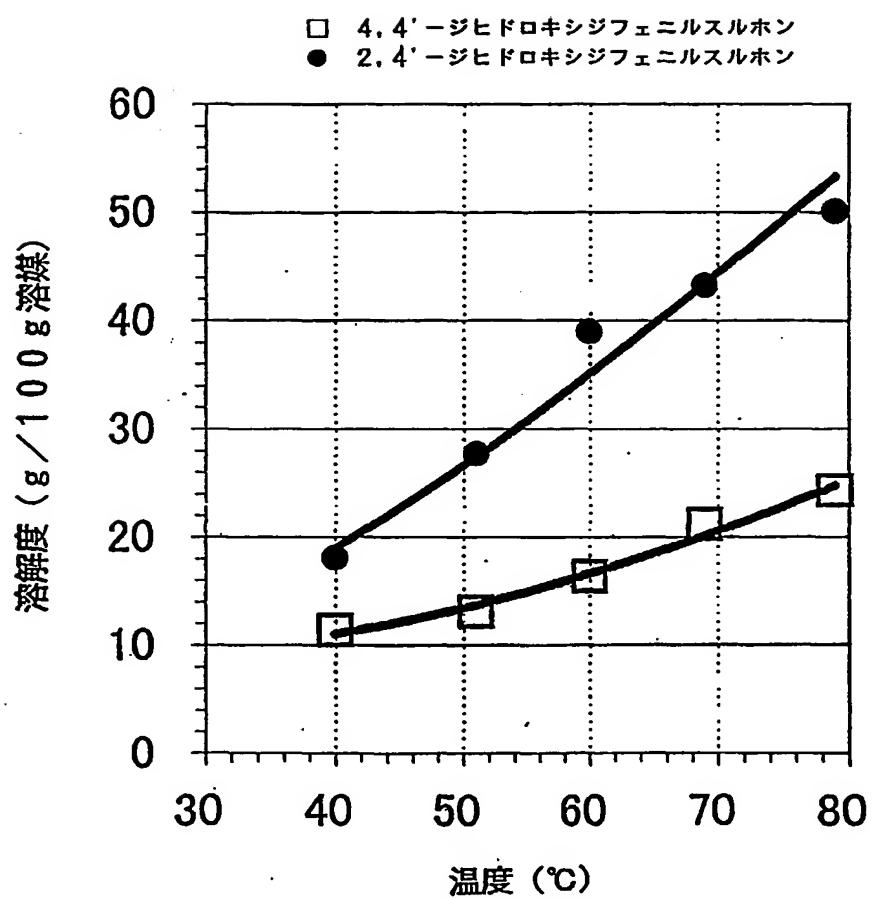


Fig. 1

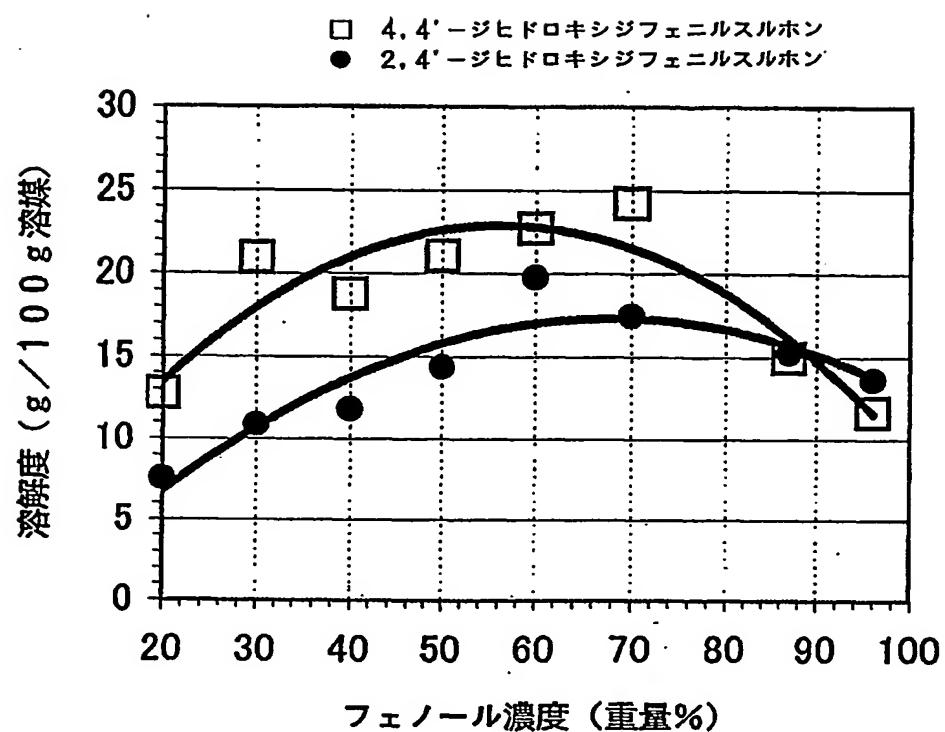


Fig. 2

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/00571

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C07C315/06, 315/02, 317/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C07C315/00, 317/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-139756 A(小西化学工業株式会社)1998.05.26 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 10-25277 A(小西化学工業株式会社)1998.01.27 (ファミリーなし)	1, 2
A	EP 627415 A1(Nicca Chemical Co.)1994.12.07 & JP 6-107623 A & US 5399772 A	1, 2

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 08.05.03	国際調査報告の発送日 27.05.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 前田 寛彦 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3443 4H 8318